

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082852 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07D 211/94,
491/113, C08K 5/3435, 5/357
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003807
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-057297 2004 年 3 月 2 日 (02.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電
化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP];
〒116-0012 東京都 荒川区 東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 根岸 由典
(NEGISHI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒336-0022 埼玉県 さい
たま市 白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会
社内 Saitama (JP). 綾部 敬士 (AYABE, Takashi) [JP/JP];
〒336-0022 埼玉県 さいたま市 白幡 5 丁目 2 番
1 3 号 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP). 飛田 悦

男 (TOBITA, Etsuo) [JP/JP]; 〒336-0022 埼玉県 さい
たま市 白幡 5 丁目 2 番 1 3 号 旭電化工業株式会
社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東
京都 千代田区 麹町 5 丁目 4 番地 クロスサイド麹町
三浦特許事務所 Tokyo (JP).

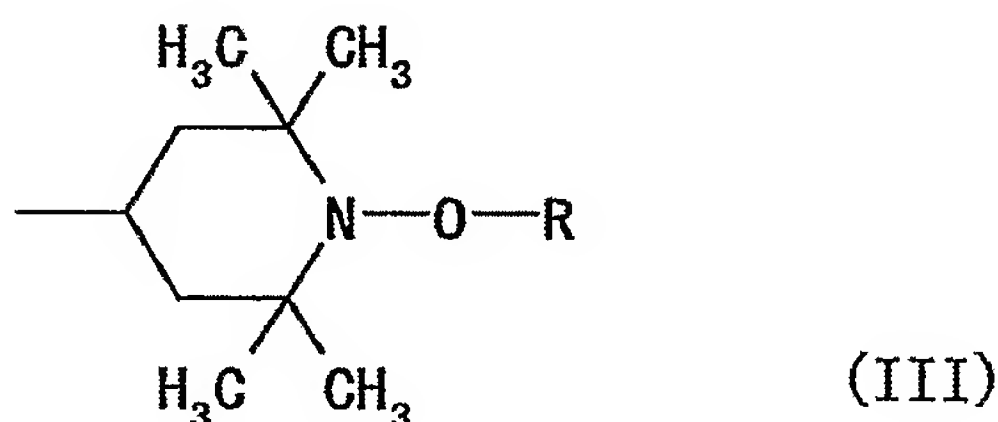
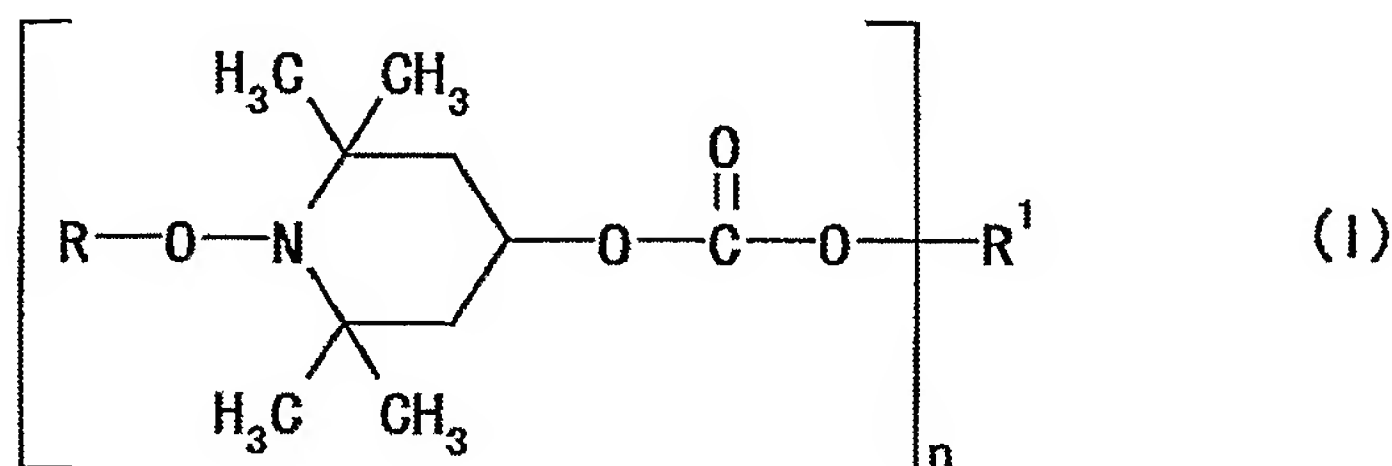
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: WEAKLY BASIC HINDERED AMINES HAVING CARBONATE SKELETONS, SYNTHETIC RESIN COMPOSITIONS, AND COATING COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: カーボネート骨格を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物、合成樹脂組成物及び塗料組成物



(57) Abstract: Hindered amines represented by the general formula (I): (wherein R is an alkyl or hydroxyalkyl group having 1 to 30 carbon atoms or alkenyl having 2 to 30 carbon atoms; n is an integer of 1 to 4; when n is 1, R¹ is alkyl having 1 to 22 carbon atoms, alkenyl having 2 to 22 carbon atoms, or a group represented by the general formula (III): (R is as defined above), while when n is 2 to 4, R¹ is an n-valent organic group having 2 to 20 carbon atoms). When added to synthetic resins or coating materials, the amines can impart long-period stabilizing effect to the resins or the materials and exhibit excellent resistance to extraction with acid rain or chemicals.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(I)(Rは炭素原子数1~30のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は炭素原子数2~30のアルケニル基を、nは1~4の整数を表し、n=1のときR¹は炭素原子数1~22のアルキル基、炭素原子数2~22のアルケニル基又は以下の一般式(III)で表される基を、(III)(Rは上記Rと同じ)、n=2~4の

ときR¹はn価の炭素原子数2~20の有機基を表す)等で表されるヒンダードアミン化合物に係り、合成樹脂や塗料に用いると長期の安定化効果を付与し、酸性雨や薬品による抽出に優れた耐性を示す。

WO 2005/082852 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：
— 国際調査報告書

明 細 書

カーボネート骨格を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物、合成樹脂組成物及び塗料組成物

技術分野

本発明は、カーボネート骨格を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物に関する。

背景技術

ヒンダードアミン化合物は、合成樹脂などの有機物の光劣化を抑制することが知られており、アミン構造の違いによる安定化効果の違いや使用環境からの影響の大小により、活性水素を有する構造、活性水素を持たない3級アミン構造、および3級アミン構造よりさらに低塩基性のアルキルオキシアミン構造などが検討されてきた。また、安定化する合成樹脂との相溶性や耐抽出性の向上を目的にトリアジン骨格を導入するなどの検討も行われてきた。

例えば、従来のヒンダードアミン化合物は、ポリオレフィン樹脂に用いた場合に、樹脂への相溶性が低く、樹脂から揮散してしまうため安定化効果が持続しないという問題があった。また、酸性雨や農薬に触れる用途では、酸により抽出される問題もあった。

カーボネート構造を有するヒンダードアミン化合物は、特開昭62-273239号公報（特許請求の範囲およびNo. 30、No. 31の化合物）や特開昭63-75019号公報（特許請求の範囲およびI-19、I-20、I-21の化合物）などに記載され、ポリオレフィン樹脂の安定化やオキシメチレン（コ）ポリマーの製造時の触媒失活剤として用いることが提案されている。

しかし、アルキルオキシアミン構造を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物

は、記載も示唆もされていない。

低塩基性ヒンダードアミン化合物としては、特公昭49-40557号公報（特許請求の範囲）にアルキルオキシアミン構造を有する化合物が提案され、特開平1-113368号公報（特許請求の範囲）には種々の骨格を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物が提案され、カルボン酸エステル構造、アミド構造、カルバメート構造およびアセタール構造を有するヒンダードアミンなどが提案されている。

低塩基性ヒンダードアミン化合物は酸による抽出に優れた耐性を示すので、特開平2001-139821号公報（特許請求の範囲）などにポリオレフィン製農業用フィルムへの活用が提案されている。

しかし、カーボネート構造を有する低塩基性ヒンダードアミン化合物は記載も示唆もされていない。

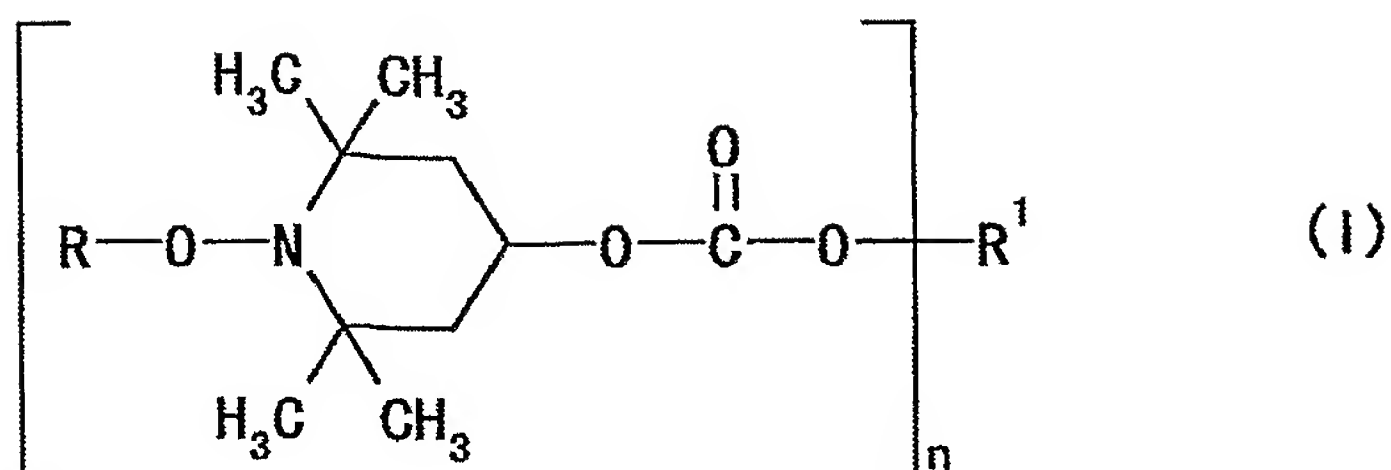
従来から多くのヒンダードアミン化合物が提案されてきたが、農業用フィルムなどは光の透過率が作物の生育に大きく影響することから、より、長期の安定化効果に優れるヒンダードアミン化合物が求められている。

発明の開示

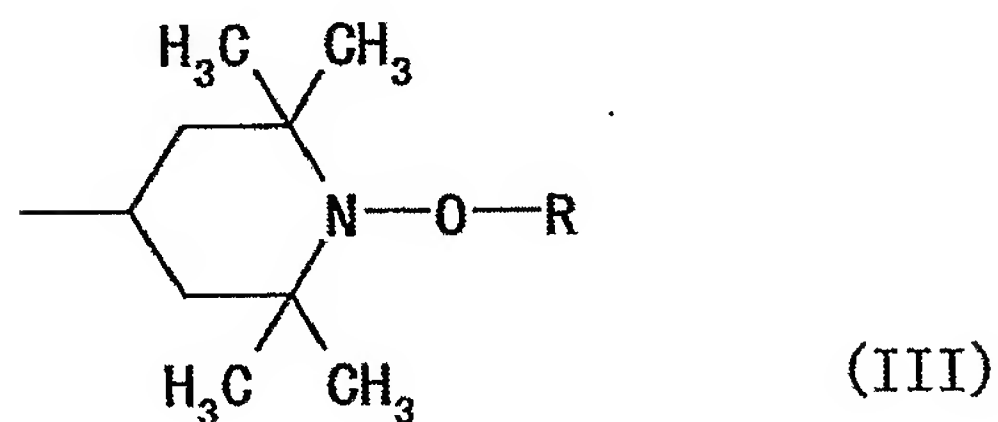
合成樹脂に長期の安定化効果を付与し、酸性雨や薬品による抽出に優れた耐性を示すヒンダードアミン化合物を提供する。

本発明者らは、かかる現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、一般式（I）又は（II）で表されるカーボネート構造を有するヒンダードアミン化合物が合成樹脂の長期の安定化効果に優れることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1は、一般式（I）又は（II）で表されるヒンダードアミン化合物を提供する。

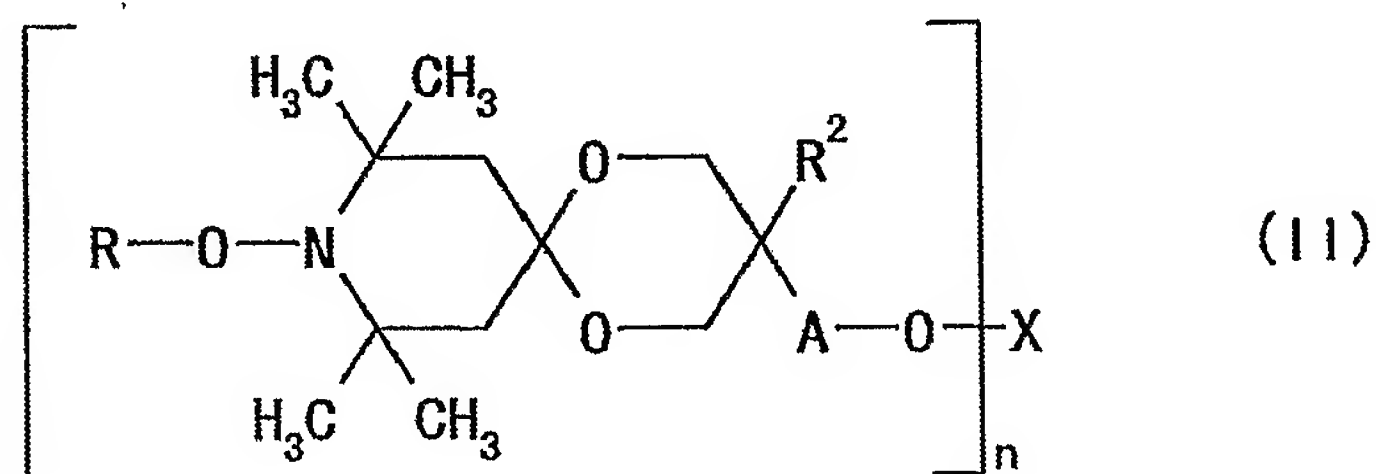


(式中、Rは炭素原子数1～30のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は炭素原子数2～30のアルケニル基を、nは1～6の整数を表し、n=1のときR¹は炭素原子数1～22のアルキル基、炭素原子数2～22のアルケニル基、又は以下の一般式(III)の基を、



(Rは上記Rと同じ炭素原子数1～30のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は炭素原子数2～30のアルケニル基を表す。)

n=2～6のときR¹はn個の炭素原子数2～20の有機基を表す。)

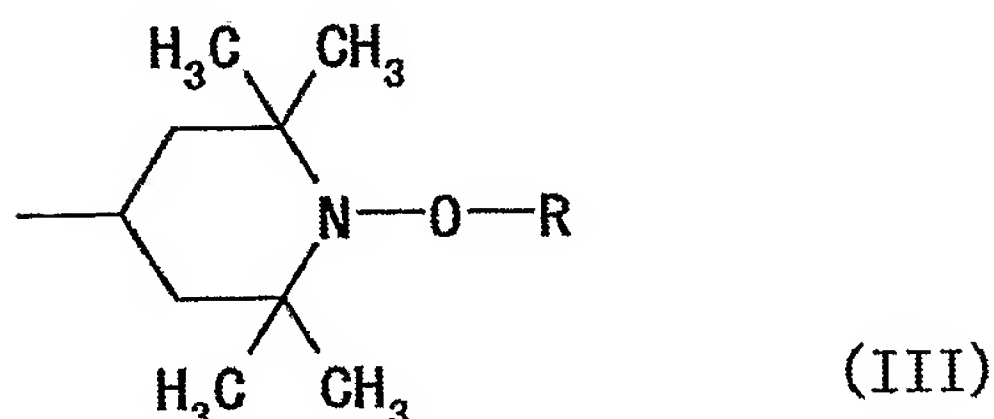


(式中、Rは炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニル基を、R²は水素原子、炭素原子数1～22のアルキル基又は炭素原子数2～22のアルケニル基を、Aは単結合、炭素原子数1～12の直鎖または分岐のアルキレン基、エーテル結合を有するアルキレン基；nは2～6の整数；Xは-C(=O)-を表すか、-C(=O)O-を末端に有する炭素原子数4～40の直鎖または分岐のアルキレン基を表すか、炭酸エステル結合を有する炭素原子数4～40の直鎖または

分岐のアルキレン基を表すか、又は 3 ～ 6 個の $-O-C(=O)-$ を末端に有する炭素原子数 6 ～ 30 の有機基を表す。)

本発明の第 2 は、一般式 (I) における R が炭素原子数 4 ～ 22 のアルキル基、n が 2、R' が炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレン基である本発明の第 1 に記載のヒンダードアミン化合物を提供する。

本発明の第 3 は、一般式 (I) における n が 1 を、R' が下記の一般式 (III) の基



(R は炭素原子数 10 ～ 22 のアルキル基である。)

である第 1 の発明に記載のヒンダードアミン化合物を提供する。

本発明の第 4 は、合成樹脂 100 重量部に、本発明の第 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物を 0.01 ～ 10 重量部を配合した合成樹脂組成物を提供する。

本発明の第 5 は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に、本発明の第 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物 0.05 ～ 5 重量部を配合したポリオレフィン樹脂組成物を提供する。

本発明の第 6 は、本発明の第 5 に記載のポリオレフィン樹脂組成物からなる農業用ポリオレフィンフィルムを提供する。

本発明の第 7 は、本発明の第 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物により安定化された塗料組成物を提供する。

本発明の第 8 は、合成樹脂 100 重量部に、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジンのいずれか 1 種以上を難燃剤として 1 ～ 30 重量部、本発明の第

1～3のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物を0.01～10重量部を配合した合成樹脂組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明のヒンダードアミン化合物は、前記一般式（I）又は（II）で表されるカーボネート骨格を有する低塩基性のヒンダードアミン化合物である。

前記一般式（I）および（II）においてRが表す炭素原子数1～30のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルなどの直鎖又は分岐のアルキル基およびシクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

一般式（I）および（II）においてRが表す炭素原子数1～30のヒドロキシアルキル基としては、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルなどが挙げられる。

上記Rはn個の単位毎に同じであっても異なってもよい。

一般式（I）および（II）においてRが表す炭素原子数2～30のアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、オレイルなど上記アルキル基に対応するアルケニル基が挙げられる。

一般式（I）において、 $n=1$ のとき、 R^1 は炭素原子数1～22のアルキル基、炭素原子数2～22のアルケニル基、又は前記一般式（III）の基を表す。

一般式（I）において、 $n=1$ のとき、 R^1 が表す炭素原子数1～22のアルキ

ル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ベヘニルなどが挙げられる。

一般式 (I) において、 $n=1$ のとき、 R^1 が表す炭素原子数 2 ~ 22 のアルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、オレイルなど上記アルキル基に対応するアルケニル基が挙げられる。

一般式 (I) において、 $n=1$ のとき、 R^1 が前記一般式 (III) の基を表す場合、一般式 (III) の R としては、一般式 (I) の R と同じものが挙げられるが、一般式 (I) の R と同じものであっても、異なってもよい。

R は好ましくは炭素原子数 10 ~ 22 のアルキル基である。

一般式 (I) において、 $n=2 \sim 6$ のとき、 R^1 が表す n 価の炭素原子数 2 ~ 20 の有機基としては、 n 価の多価ヒドロキシ化合物のヒドロキシル基を除く残基が挙げられる。

上記多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、ビスフェノールAの水添物、ビスフェノールFの水添物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。

一般式 (II) において、 R^2 は水素原子、炭素原子数 1 ~ 22 のアルキル基又は炭素原子数 2 ~ 22 のアルケニル基を表す。

上記 R^2 が表す炭素原子数 1 ~ 22 のアルキル基としては、前記 R におけるアル

キル基のうち、該当する炭素原子数のものが挙げられる。

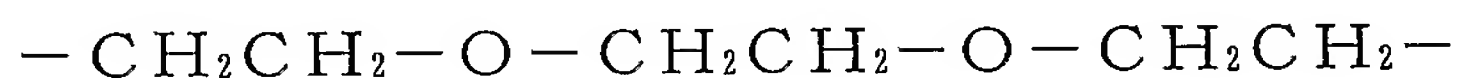
一般式 (II) において R^2 が表す炭素原子数 2 ～ 22 のアルケニル基としては、前記 R におけるアルケニル基のうち、該当する炭素原子数のものが挙げられる。

上記 R^2 は n 個の単位毎に同じであっても異なってもよい。

一般式 (II) において、A は単結合、炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキレン基、エーテル結合を有するアルキレン基を表す。

上記 A が表す炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン基としては、例えば、メチレン、1, 2-エチレン、1, 2-プロピレン、1, 3-プロピレン、テトラメチレン、1, 2-ブチレン、1, 3-ブチレン、ペンタメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレンなどが挙げられる。

一般式 (II) において A が表すエーテル結合を有する炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキレン基としては、例えば、

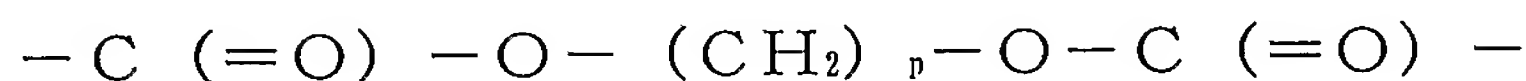


などが挙げられる。

上記 A は n 個 (n は 2 ～ 6) の単位毎に同じであっても異なってもよい。

一般式 (II) において、X は $-C(=O)-$ を表すか、 $-C(=O)O-$ を末端に有する炭素原子数 4 ～ 40 の直鎖または分岐のアルキレン基を表すか、炭酸エステル結合を有する炭素原子数 4 ～ 40 の直鎖または分岐のアルキレン基を表すか、又は 3 ～ 6 個の $-O-C(=O)-$ を末端に有する炭素原子数 6 ～ 30 の有機基を表す。

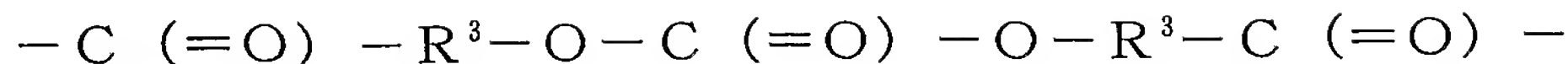
一般式 (II) において X が表す $-C(=O)O-$ 結合を末端に有する炭素原子数 4 ～ 40 のアルキレン基としては、



などが挙げられる。

一般式 (II) において X が表す炭酸エステル結合を有するアルキレン基として

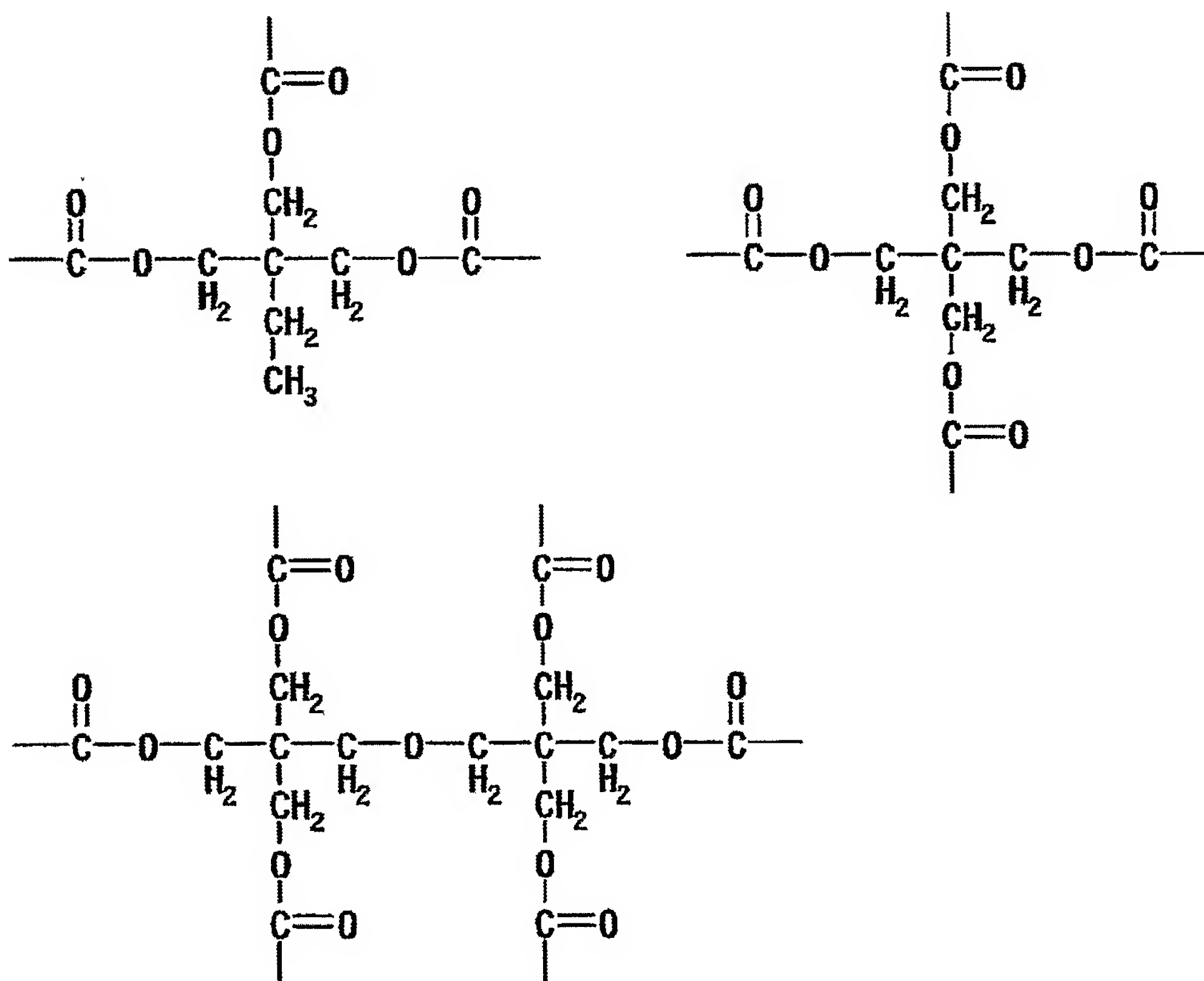
は、



(pは2～40の数、 R^3 は炭素原子数2～18のアルキレン基を表す。)

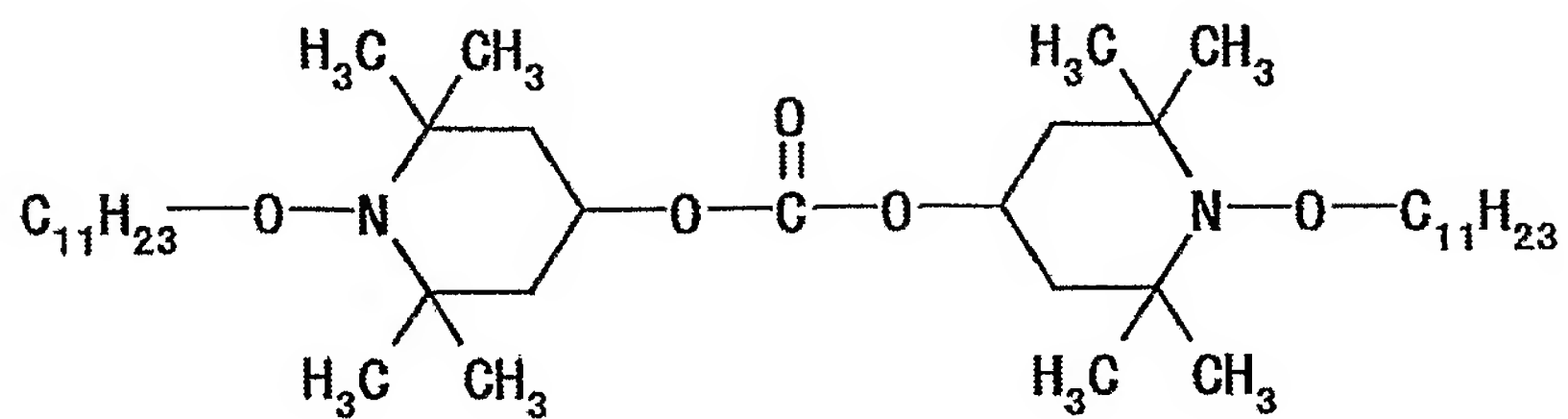
などが挙げられる。

また、一般式(II)においてXが表す3～6個の $-O-C(=O)-$ を末端に有する有機基としては、下記の基などが挙げられる。

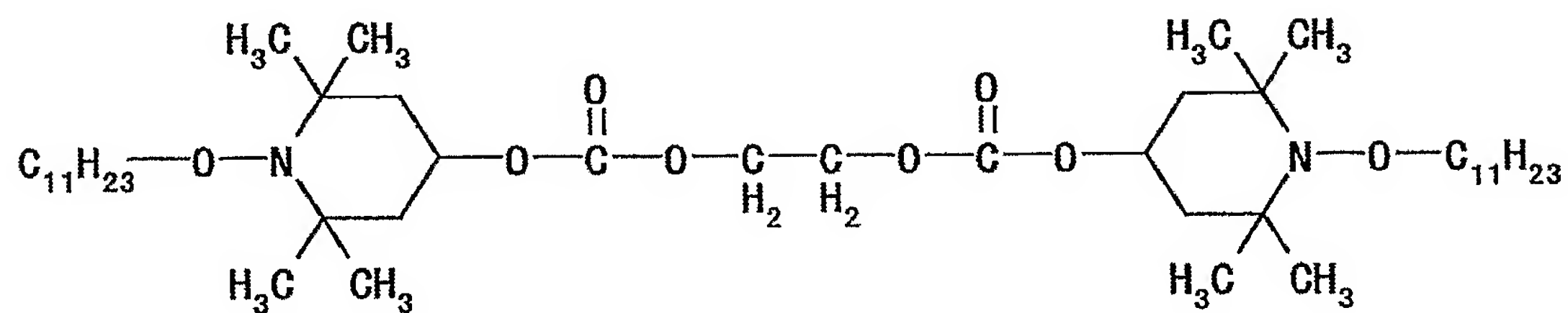


一般式(I)で表される化合物としては、より具体的には、化合物No. 1～No. 6及び化合物No. 13の化合物が挙げられ、一般式(II)で表される化合物としては、化合物No. 7～No. 12の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物によりなんら制限を受けるものではない。

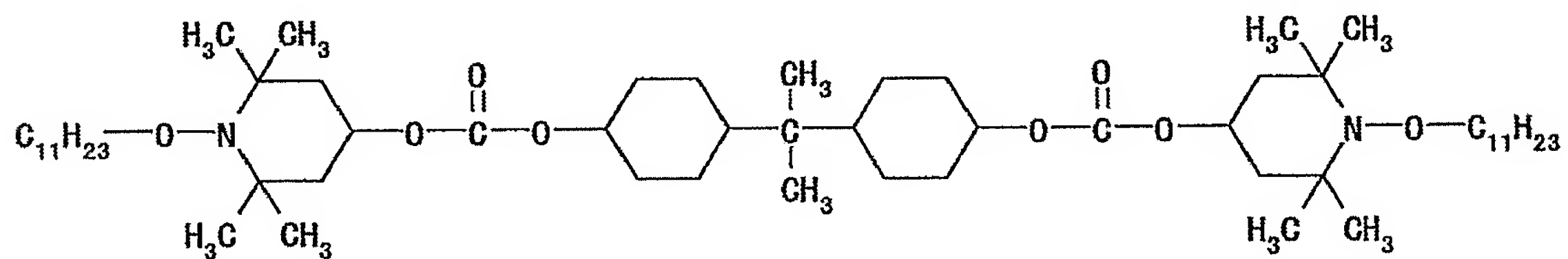
(化合物No. 1)



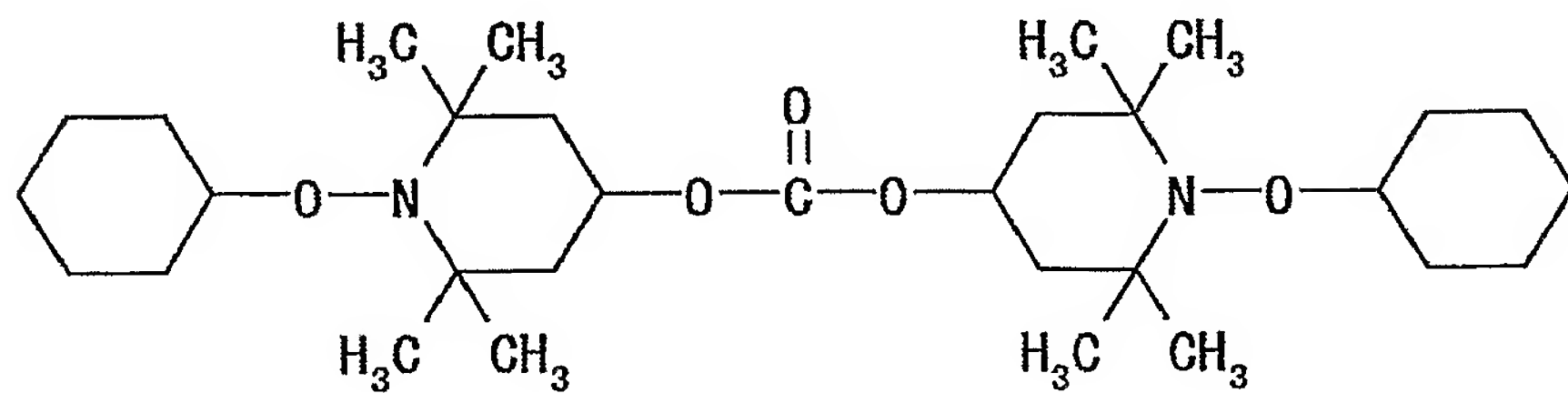
(化合物No. 2)



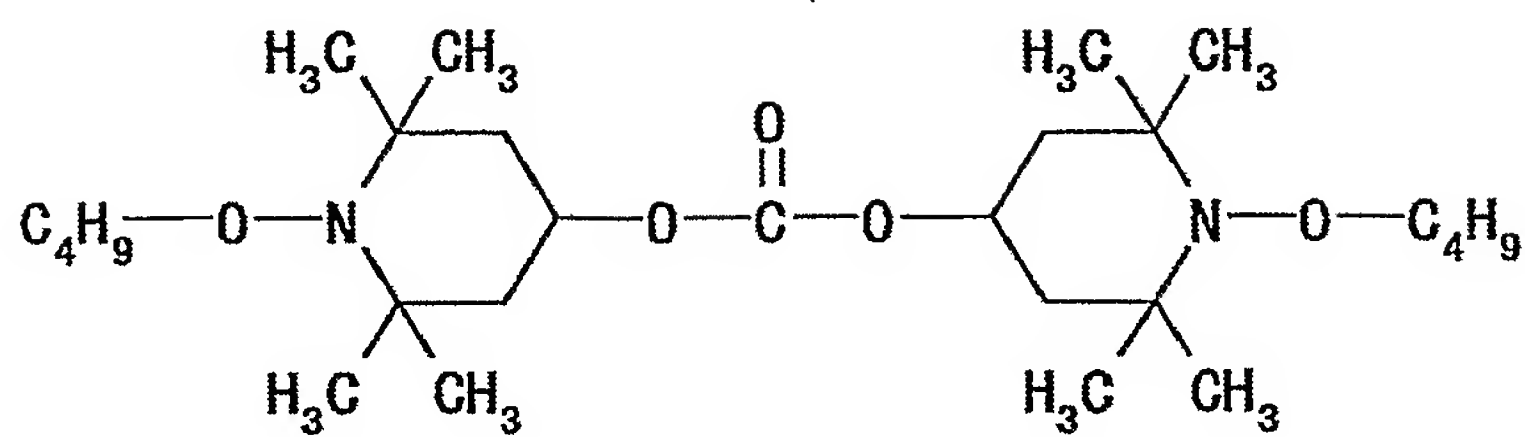
(化合物No. 3)



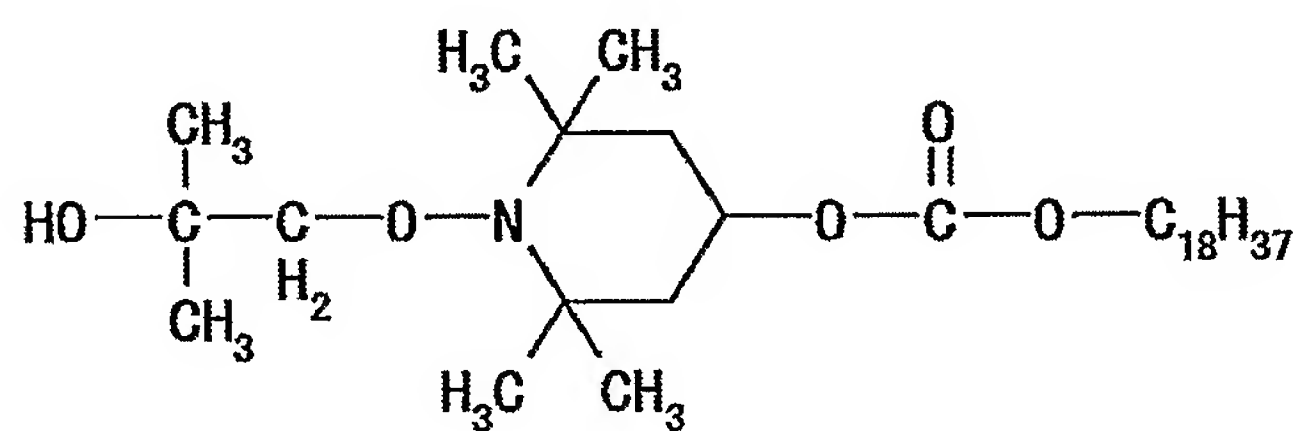
(化合物No. 4)



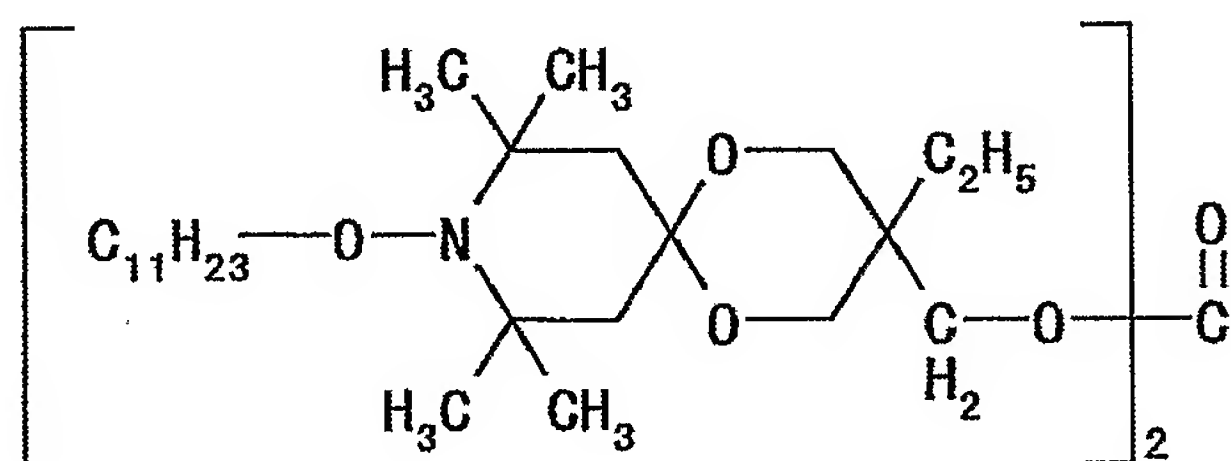
(化合物No. 5)



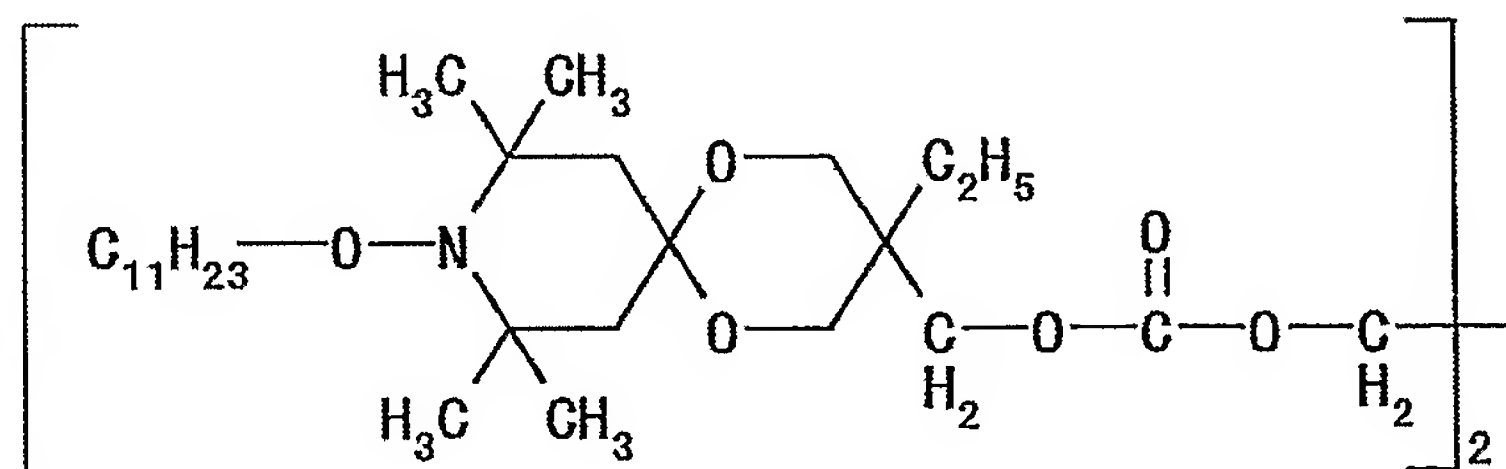
(化合物No. 6)



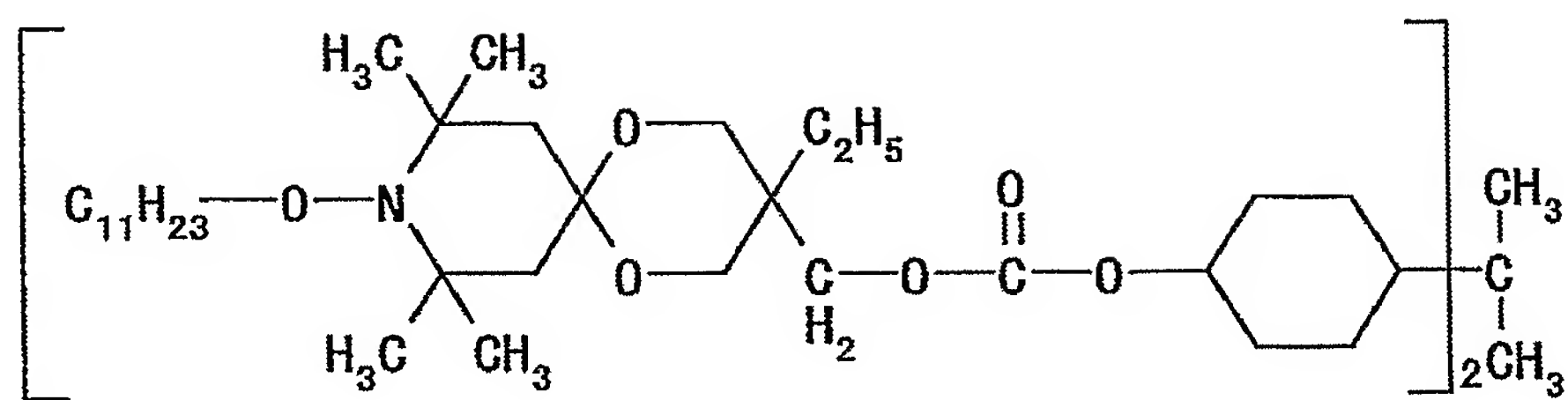
(化合物No. 7)



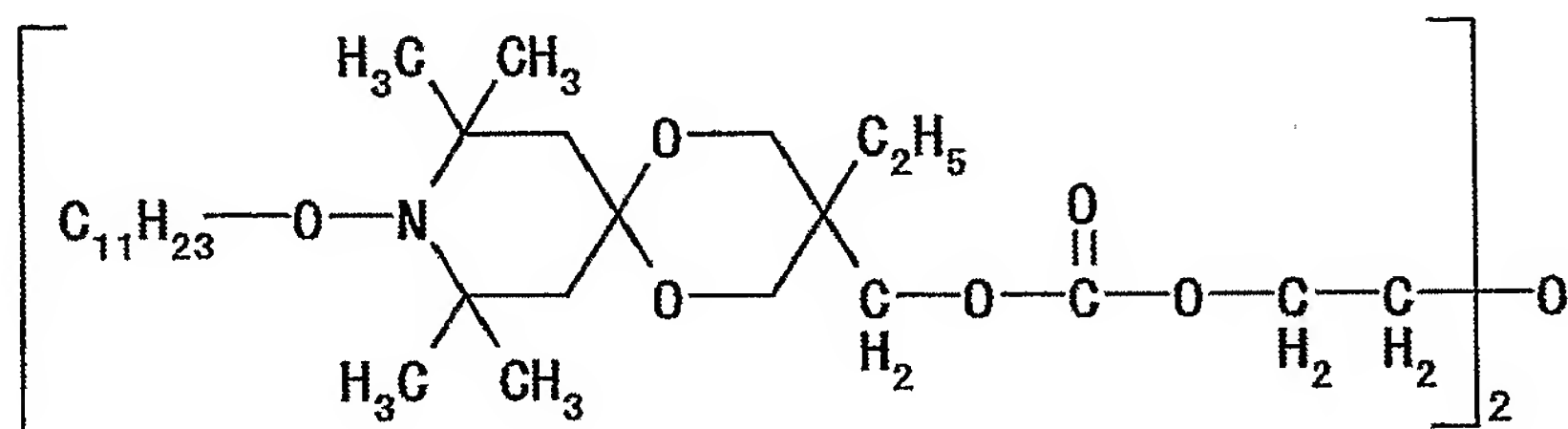
(化合物No. 8)



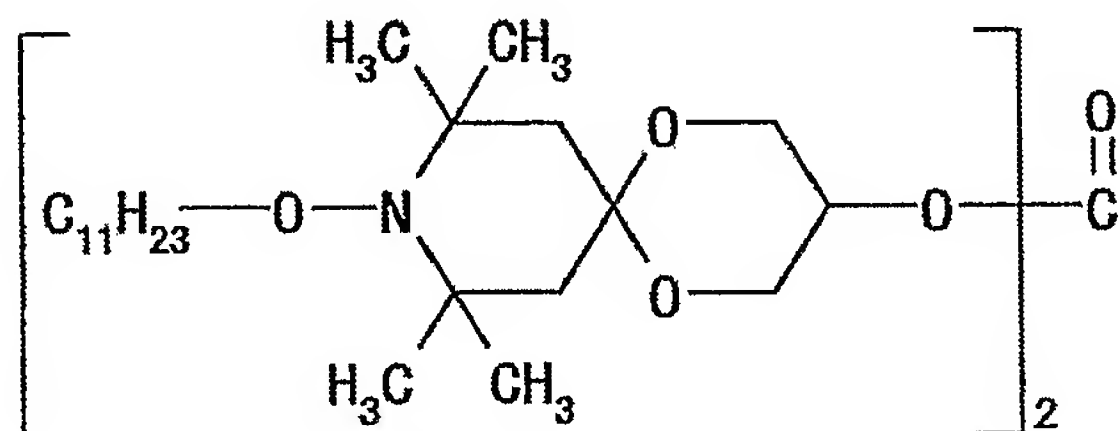
(化合物No. 9)



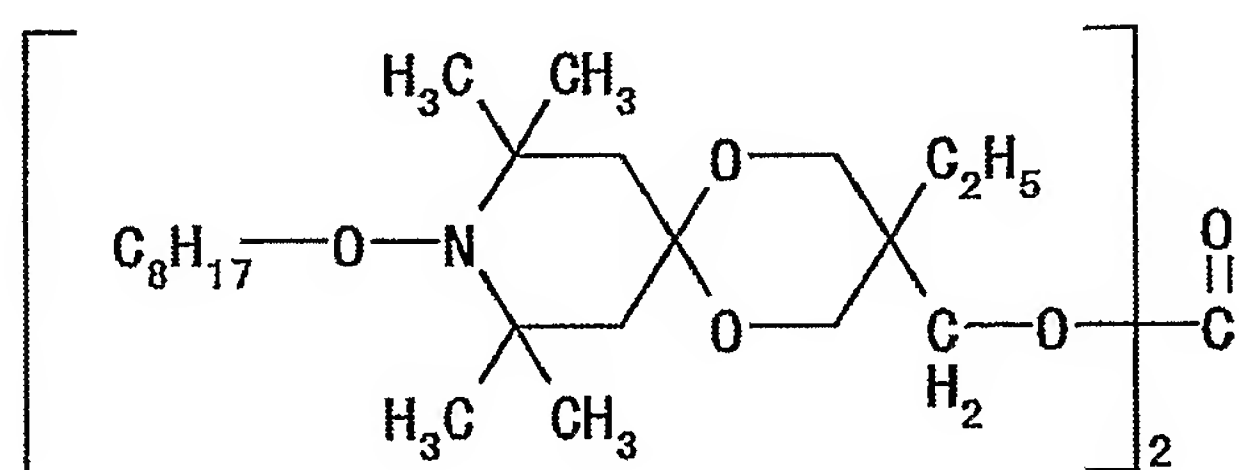
(化合物No. 10)



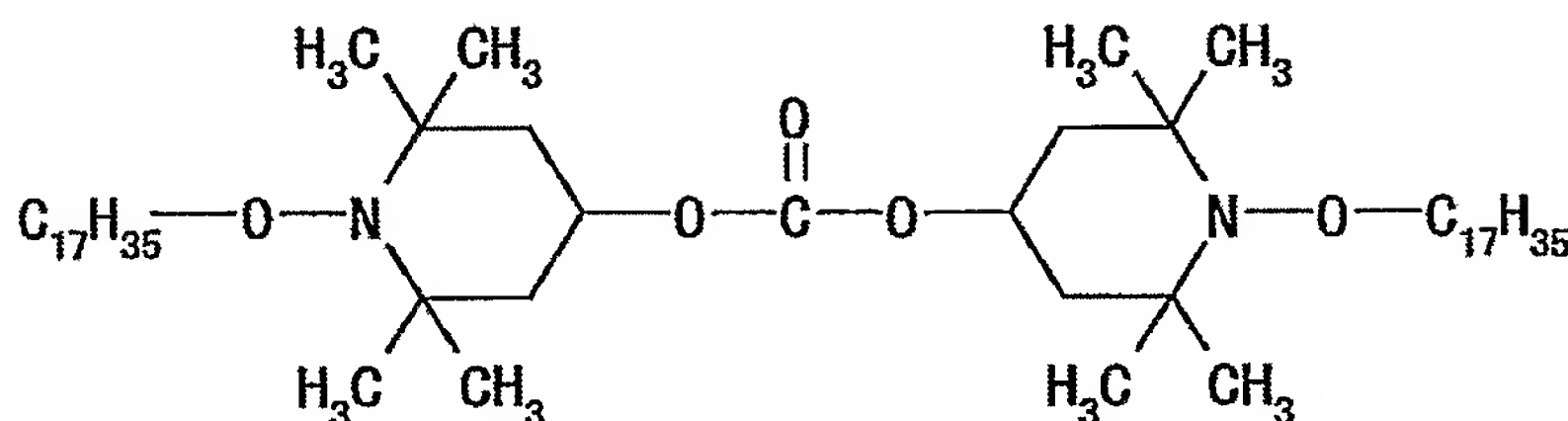
(化合物No. 11)



(化合物No. 12)



(化合物No. 13)



一般式（I）で表される化合物の合成方法としては、特に制限されず、後記実施例の合成で示す通常の有機合成における手法により合成可能であり、また、精製方法としては、蒸留、再結晶、再沈、ろ過剤や吸着剤を用いる方法などが適宜使用できる。

一般式（I）で表されるヒンダードアミン化合物により安定化される合成樹脂としては、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、ポリ-4-メチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体等の α -オレフィンの単重合体または共重合体、これらの α -オレフィンと共役ジエンまたは非共役ジエン等の多不飽和化合物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート・パラオキシベンゾエート、ポリブチレンテレフタレートなどの直鎖ポリエステルや酸変性ポリエステル、ポリ乳酸などの生分解性を有する脂肪族系ポリエステル、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体（例えば、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、耐熱ABS樹脂等）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリ

デン、塩化ゴム、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーシクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸オクチル等の(メタ)アクリル酸エステルの重合物、ポリエーテルケトン、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、直鎖又は分岐のポリカーボネート、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂、更に、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレン共重合ゴム、ブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合ゴム、エチレンとプロピレン、ブテンー1等の α -オレフィンとの共重合ゴム、更にエチレンー α -オレフィン及びエチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン等の非共役ジエン類との三元共重合体ゴム等のエラストマー、シクロオレフィン(共)重合体、シリコン樹脂等であってもよく、これら樹脂及び/又はエラストマーをアロイ化又はブレンドしたものであってもよい。

好ましくは、ポリオレフィン樹脂である。

上記合成樹脂は、立体規則性、比重、ポリオレフィンにおけるチーグラマー・ナッタ触媒やメタロセン触媒などの重合触媒の種類、重合触媒の除去の有無や程度、結晶化の度合い、温度や圧力などの重合条件、結晶の種類、X線小角散乱で測定したラメラ晶のサイズ、結晶のアスペクト比、芳香族系または脂肪族系溶媒への溶解度、溶液粘度、熔融粘度、平均分子量、分子量分布の程度、分子量分布におけるピークがいくつあるか、共重合体にあつてはブロックであるかランダムであるか、各モノマーの配合比率などにより安定化効果の発現に差異が生じることは

あるものの、いかなる樹脂を選択した場合においても適用可能である。

本発明のヒンダードアミン化合物は、上記合成樹脂 100 重量部に、0.01～10 重量部、好ましくは 0.05～5 重量部を配合された合成樹脂組成物として、各種成形用原料に使用される。

ヒンダードアミン化合物の配合量が、上記範囲より少なすぎると安定化効果がなく、上記範囲より多すぎるとそれ以上の効果は期待できなかつたり、樹脂の物性を損なうおそれがある。

特に、ポリオレフィン樹脂の場合には、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に、ヒンダードアミン化合物 0.05～5 重量部、好ましくは 0.1～3 重量部を配合する。

一般式（I）で表されるヒンダードアミン化合物を樹脂へ配合する方法としては、特に限定されず、公知の樹脂への安定剤の配合技術が用いられる。合成樹脂を重合する際に予め重合系に添加する方法、重合途中で添加する方法、重合後に添加する方法のいずれでもよい。また、重合後に添加する場合には、安定化する合成樹脂の粉末やペレットとヘンシェルミキサーなどで混合したものを押出機などで混練する方法や溶液として合成樹脂に噴霧して含浸させる方法、マスターバッチとした後に用いる方法などがあり、用いる加工機の種類や加工温度、加工後の冷却条件なども特に制限されず、得られる樹脂物性が用途に適したものとなる条件を選択することが好ましい。また、本発明のヒンダードアミン化合物を単独または他の添加剤と一緒に顆粒状にして用いてもよい。

本発明の一般式（I）で表されるヒンダードアミン化合物を合成樹脂や塗料の安定化に用いる場合には、必要に応じて、通常各々の樹脂に用いられる各種の配合剤が用いられる。配合剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ

系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、他のヒンダードアミン化合物、造核剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、充填材、可塑剤、繊維状充填材、金属石鹼、ハイドロタルサイト類、帯電防止剤、顔料、染料、抗菌剤、防黴剤、防腐剤、防汚剤、防錆剤、界面活性剤、相溶化剤、沈降防止剤、重合防止剤、増粘剤、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤、乾燥剤、タレ防止剤、脱水剤、硬化触媒、接着付与剤、発泡剤などが挙げられる。

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、 α -トコフェロール、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホネート、1, 6-ヘキサメチレンビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、4, 4'-チオビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6- (2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェノール、ステアリル (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チオジエチレングリコールビス [(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサメチレンビス

〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル) フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-{(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート〕などが挙げられる。

上記イオウ系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミ

ルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4, 4' -n-ブチリデンビス (2-第三ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ (トリデシル) -1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス (4, 6-第三ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-第三ブチルフェニル) -オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ第三ブチルフェニル) フルオロホスファイト、トリス (2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル) オキシ]エチル) アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイトなどが挙げられる。

上記フェノール系、イオウ系及びリン系酸化防止剤は、単独でも混合使用されてもよく、樹脂100重量部に対して、合計で0.001~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス (2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル) ベンゾト

リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類；エチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられ、樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

上記他のヒンダードアミン化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルブタン)テトラカルボキシレート、

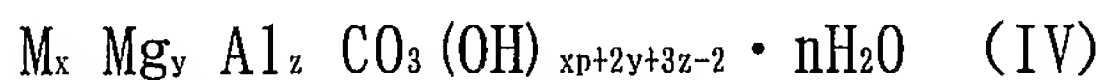
テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルブタン）テトラカルボキシレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）・ジ（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）・ジ（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－ブチル－２－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）マロネート、１－（２－ヒドロキシエチル）－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／ジブromoエタン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－モルホリノーｓ－トリアジン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－第三オクチルアミノ－ｓ－トリアジン重縮合物、１，５，８，１２－テトラキス〔２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル〕－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，５，８，１２－テトラキス〔２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル〕－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，６，１１－トリス〔２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ〕ウンデカン、１，６，１１－トリス〔２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ〕ウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

上記造核剤としては、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸アルミニウム、安息香酸ナトリ

ウムなどの芳香族カルボン酸金属塩；ビス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）リン酸ナトリウム、ビス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）リン酸リチウム、ナトリウム－２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）ホスフェート等の酸性リン酸エステル金属塩；ジベンジリデンソルビトール、ビス（メチルベンジリデン）ソルビトールなどの多価アルコール誘導体などが挙げられる。

上記難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、赤燐、リン酸メラミン、リン酸ピペラジン、リン酸グアニジン、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ピペラジン、ピロリン酸グアニジン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸グアニジン、リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物などのリン系難燃剤、メラミンシアヌレートなどの窒素系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物が、難燃助剤としては、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛などの無機化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどのドリップ防止剤などが挙げられる。

ハイドロタルサイト類としては、天然物でも合成品でもよく、表面処理の有無や結晶水の有無によらず用いることができる。例えば、下記一般式（IV）で表される塩基性炭酸塩が挙げられる。



（式中、Mはアルカリ金属または亜鉛を、Xは０～６の数を、yは０～６の数、zは０．１～４の数を、pはMの価数を、nは０～１００の結晶水の数を表す。）

滑剤としては、ラウリルアミド、ミリスチルアミド、ラウリルアミド、ステアリルアミド、ベヘニルアミドなどの脂肪酸アミド、エチレンビスステアリルアミド、ポリエチレンワックス、カルシウムステアレート、マグネシウムステアレートなどの金属石鹸、ジステアリルリン酸エステルマグネシウム、ステアリルリン

酸エステルマグネシウムなどのリン酸エステル金属塩などが挙げられる。

充填材としては、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸カリウム、カーボンブラックや炭素繊維、フラーレンやカーボンナノチューブなどのカーボンナノ粒子などの無機物が球状物においては粒径、繊維状物においては繊維径や繊維長さおよびアスペクト比を適宜選択して用いられる。また、充填材は、必要に応じて表面処理したものをを用いることが好ましい。

本発明のヒンダードアミン化合物が配合された樹脂組成物は、農業用フィルムに用いる場合には、作物の生長を制御するために紫外線吸収剤を配合したり、保温性を向上するために赤外線吸収剤を配合したり、ハウス内に霧が発生したり、フィルム表面が結露して作物に光が十分に届かないことがあるので、防曇剤や防霧剤や流滴剤等を配合してもよい。

本発明のヒンダードアミン化合物は、合成樹脂の安定化に効果があり、合成樹脂組成物は特に農薬や硫黄の薫蒸による酸性成分に曝されるポリオレフィン製農業用フィルムや、屋外で酸性雨に曝される塗料、シーラントなどとして好適に用いられる。

さらに、本発明のヒンダードアミン化合物は、ピロリン酸メラミンなどの酸性成分の影響により従来のヒンダードアミン化合物が十分に安定化効果を発揮できなかったような酸性成分を配合する樹脂組成物、潤滑油や電解液などの液状品の安定化など、有機物の長期の安定化効果が要求される用途において用いることができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に

よりなんら制限を受けるものではない。

[実施例 1] (化合物 No. 1 の合成)

4-ヒドロキシー-1-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 17.0 g (98.1 mmol) をクロロベンゼン 40.0 g に溶解し、70℃でジラウロイルパーオキシド 31.3 g (78.5 mmol) をクロロベンゼン 125 g に溶解した溶液を 3 時間で滴下した。さらに 6 時間、同温度で、反応した。得られた反応液をガスクロマトグラフィーにより分析して原料の消失を確認した。得られた反応液は、4-ヒドロキシー-1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オンおよびラウリン酸と溶媒の混合物であった。反応液にヘキサン 50 g を加え、7.3% 水酸化ナトリウム水溶液 53.9 g (98 mmol)、メタノール 25 g を加えて洗浄し、さらに水 30 g で 2 回洗浄してラウリン酸を除去した。無水硫酸マグネシウムで乾燥して、ろ過により硫酸マグネシウムを除去し、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物にエタノール 70 ml を加え、水素化ホウ素ナトリウム 0.57 g (15 mmol) のエタノール 20 ml 溶液を室温で 20 分で滴下した。さらに 1 時間反応して 1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オンの消失を確認し、減圧脱溶媒してトルエン 50 ml を加え、水 30 ml で 5 回洗浄を繰り返した。その後、40℃で減圧還流脱水、減圧脱溶媒を行いガスクロマトグラフでの面積比で純度 96.1% の 4-ヒドロキシー-1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 23.0 g (収率 68.8%) を無色液体として得た。

得られた純度 96.1% の 4-ヒドロキシー-1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 12.0 g (35.17 mmol)、ジフェニルカーボネート 4.19 g (19.34 mmol)、炭酸カリウム 0.6 g をミネラ

ルスピリット 100 ml に分散して 170～180℃で8時間反応して脱フェノールした。40℃まで冷却し、水 30 ml で3回洗浄した。60℃で減圧還流脱水を行い、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン）で精製して、前記分析法による純度 99.9%のビス（1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）カーボネート（収率 55.5%）を無色液体として得た。

得られた化合物 No. 1 の分析結果を下記に示す。

I R スペクトル

2800～3050 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , 1000 cm^{-1}

^1H -NMR スペクトル (H: はプロトン数の実測値、[] 内は計算値である)

δ 0.75～2.05 (CH_3 および $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ の H: 72.8 [74])

δ 3.55～3.85 (CH_2-O の H: 4.2 [4])

δ 4.60～5.10 ($\text{CH}-\text{O}$ の H: 2.0 [2])

[実施例 2] (化合物 No. 7 の合成)

(1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オンの合成)

4-ヒドロキシー-1-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 15.0 g (86.6 mmol) をクロロベンゼン 40.0 g に溶解し、70℃でジラウロイルパーオキシド 27.6 g (69.3 mmol) をクロロベンゼン 125 g に溶解した溶液を3時間かけて滴下した。その後、6時間、同温度で、反応した。得られた反応液をガスクロマトグラフィーにより分析して原料が消失していることを確認した。この反応液に、分解反応の抑制のために4-アセチル-1-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 0.1 g を加えて0℃まで冷

却した後、10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液48.3g(64.9ミリモル)を3時間かけて滴下した。さらに3時間、同温度で反応後、15重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液15mlを加え、40℃まで加熱して1時間反応した。有機層と水層を分離後、水層をトルエン70mlで2回抽出を行ない、有機層とあわせて無水硫酸マグネシウムで脱水した。硫酸マグネシウムをろ別して、ろ液を減圧濃縮し、ヘキサン50gを加え、55℃で20%水酸化ナトリウム水溶液17.3g(86.6mmol)を加え、メタノール15gを追加して静置した。水層を除去し、水15gで洗浄を2回行なった。加熱還流脱水して、脱溶媒、メタノール40gに溶解し、-40℃まで冷却して結晶を析出させた。ろ過により1-ウンデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オンの白色粉末14.4g(収率50%)を得た。室温で無色の液体であった。

得られた化合物No. 7の分析結果を下記に示す。

I Rスペクトル

2860~3040 cm^{-1} , 2360 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 980 cm^{-1}

^1H -NMRスペクトル (H:はプロトン数の実測値、[]内は計算値である)

δ 0.75~2.10 (CH_3 および $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ のH:85.4[84])

δ 3.25~4.45 (CH_2-O のH:16.0[16])

(環状アセタール骨格中間体の合成：合成例1および合成例2)

1-ウンデカノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オン8.00g(24.58mmol)、表1に示す多価アルコール(34.41mmol)、パラトルエンスルホン酸0.54g、シクロヘキサン76.00gをフラスコに加え、70~80℃でメタノール25gを7時間で滴下し、さらに2時間同温度に保持した。メタノールと水を留去し、40℃まで冷却して酢酸エチル4

0 m l、炭酸ナトリウム 0. 1 5 g、水 3 0 m l を加え、3 0 分間攪拌する。静置後、水層を除去し、さらに水 2 0 m l で 2 回洗浄して、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、硫酸マグネシウムをろ過により除去した。ろ液を減圧脱溶媒して、淡黄色粘調液体を得た。得られた液体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）で精製した。用いたジオールと収率、性状および液体クロマトグラフィーにより測定した純度を表 1 に示す。

なお、合成例 1 で得られた化合物は上記の化合物 N o. 7 の中間体であり、合成例 2 で得られた化合物は上記の化合物 N o. 1 1 の中間体として実施例 3 に用いた。

表 1

合成例	多価アルコール	収率 (%)	性 状	純度 (%)
1	トリメチロールプロパン	8 0. 6	淡黄色液体	9 9. 9
2	グリセリン	6 3. 7	淡黄色液体	9 9. 0

合成例 1 で得られた 1, 5 - ジオキサー 9 - アザー 3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチル - 8, 8, 1 0, 1 0 - テトラメチル - 9 - ウンデシルオキシスピロ [5, 5] ウンデカン 8. 1 0 g (1 8. 4 m m o l)、ジフェニルカーボネート 2. 1 6 g (1 0. 1 m m o l)、炭酸カリウム 0. 7 g をミネラルスピリット 1 0 0 m l に分散して 1 7 0 ~ 1 8 0 °C で 8 時間反応して脱フェノールした。4 0 °C まで冷却し、水 3 0 m l で 3 回洗浄した。6 0 °C で減圧還流脱水を行い、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物をエタノール中で 0 °C まで冷却することにより再結晶して純度 9 9. 3 % の化合物 N o. 7 (収率 3 9. 5 %) を融点 1 1 8. 8 °C の無色結晶として得た。

[実施例 3] (化合物 N o. 1 1 の合成)

合成例 2 で得られた 1, 5 - ジオキサー 9 - アザー 3 - ヒドロキシ - 8, 8, 1 0, 1 0 - テトラメチル - 9 - ウンデシルオキシスピロ [5, 5] ウンデカン 8.

0 g (20 mmol)、ジフェニルカーボネート 2.35 g (11.0 mmol)、炭酸カリウム 0.7 g をミネラルスピリット 100 ml に分散して 170 ~ 180 °C で 8 時間反応して脱フェノールした。40 °C まで冷却し、水 30 ml で 3 回洗浄した。60 °C で減圧還流脱水を行い、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物をエタノール中で 0 °C まで冷却することにより再結晶して純度 99.9 % の化合物 No. 11 (収率 68.4 %) を融点 87.4 °C の無色結晶として得た。

得られた化合物 No. 11 の分析結果を下記に示す。

I R スペクトル

2850~2920 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 960 cm^{-1}

^1H -NMR スペクトル (H: はプロトン数の実測値、[] 内は計算値である)

δ 0.75~2.05 (CH_3 および $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ の H: 76.2 [74])

δ 3.60~4.70 (CH_2-O および $\text{CH}-\text{O}$ の H: 14.0 [14])

[実施例 4] (化合物 No. 13 の合成)

4-ヒドロキシ-1-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 10.0 g (57.7 mmol) をクロロベンゼン 40.0 g に溶解し、70 °C でジステアロイルパーオキシド 54.4 g (49.1 mmol) をクロロベンゼン 200 g に溶解した溶液を 2 時間で滴下した。さらに 3 時間、同温度で、反応して得られた反応液をガスクロマトグラフィーにより分析して原料：ステアリン酸：目的物 = 7.8 : 21.9 : 70.3 の面積比であった。反応液を減圧脱溶媒してヘキサン 40 g を加え、7.3 % 水酸化ナトリウム水溶液 31.6 g (57.7 mmol)、エタノール 25 g を加えて 40 °C で 30 分攪拌して油水分離により洗浄し、さらに水 30 g で 2 回洗浄してラウリン酸を除去した。無水硫酸マグネ

シウムで乾燥して、ろ過により硫酸マグネシウムを除去し、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物にエタノール 40 ml を加え、水素化ホウ素ナトリウム 0.19 g (5 mmol) をエタノール 5 ml に溶解した溶液を、室温で 10 分で滴下した。さらに 1 時間反応して 1-ウンデカノキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オンの消失を確認し、減圧脱溶媒してトルエン 40 ml を加え、水 20 ml で 5 回洗浄を繰り返した。その後、40℃で減圧還流脱水、減圧脱溶媒を行い 40℃のエタノール 40 ml 溶液として 0℃まで冷却して再結晶することにより、ガスクロマトグラフでの面積比で純度 94.0% の 4-ヒドロキシー-1-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (収率 26.4%) を白色結晶として得た。

得られた 4-ヒドロキシー-1-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 8.70 g (19.9 mmol)、ジフェニルカーボネート 2.15 g (9.90 mmol)、炭酸カリウム 0.2 g をミネラルスピリット 60 ml に分散して 170~180℃で 6 時間反応して脱フェノールした。50℃まで冷却し、水 30 ml で 3 回洗浄した。60℃で減圧還流脱水を行い、エバポレーターで減圧脱溶媒した。濃縮物を混合溶媒 (トルエン/エタノール=2:8 (体積比)) から再結晶して純度 99.9% のビス (1-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) カーボネート (収率 73.8%) を融点 52℃の白色粉末結晶として得た。

[実施例 5~7 および比較例 1~4] (ポリエチレン組成物)

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 (日本ユニカー (株) 製: PES120) 100 重量部に、カルシウムステアレート 0.05 重量部、テトラキス (3- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル) メタン 0.05 重量部、トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト 0.

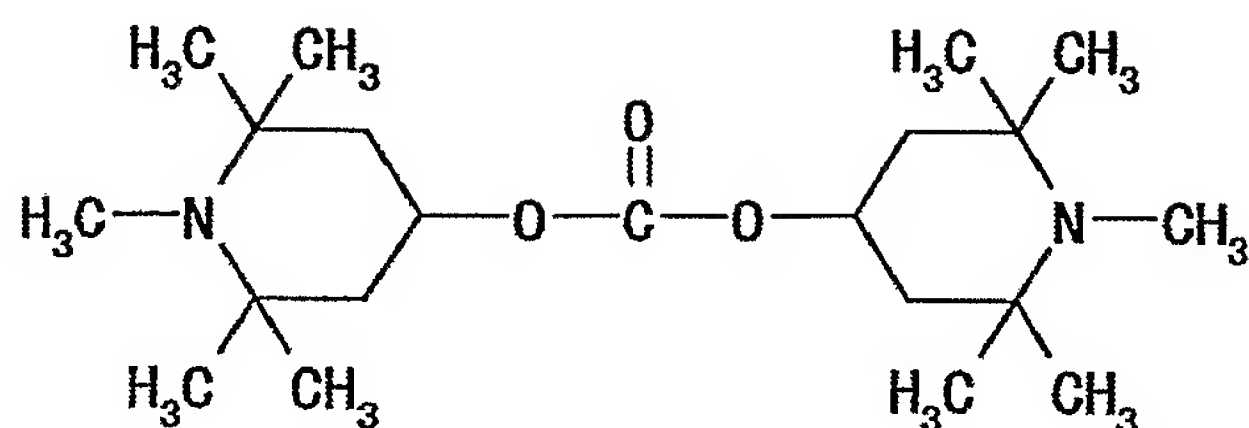
0.5重量部および表2記載のヒンダードアミン化合物を添加（配合量の単位は重量部である。）して、単軸押出機によりシリンダー温度200℃、スクリー回転数25rpmでペレット化した。得られたペレットを180℃プレスにて厚さ80μmのフィルムを作製した。

得られたフィルムを、1m×1m×1mのダンボール製容器内に置き、その中で2gの硫黄をホットプレートで薫蒸して24時間放置し、さらにサンシャインウェザオメーターで63℃、雨有条件で600時間後のカルボニルインデックスを測定した。ここにカルボニルインデックスは、フィルムの赤外線吸収スペクトル分析データを用いて $[\log(I_0/I)]/d$ で定義される。ここで I_0 は1710 cm^{-1} での劣化前の透過率（%）であり、 I は劣化後の透過率（%）であり、 d はフィルムの厚み（cm）であり、数値が高いほど劣化が進行していることを示す。結果を表2に示す。

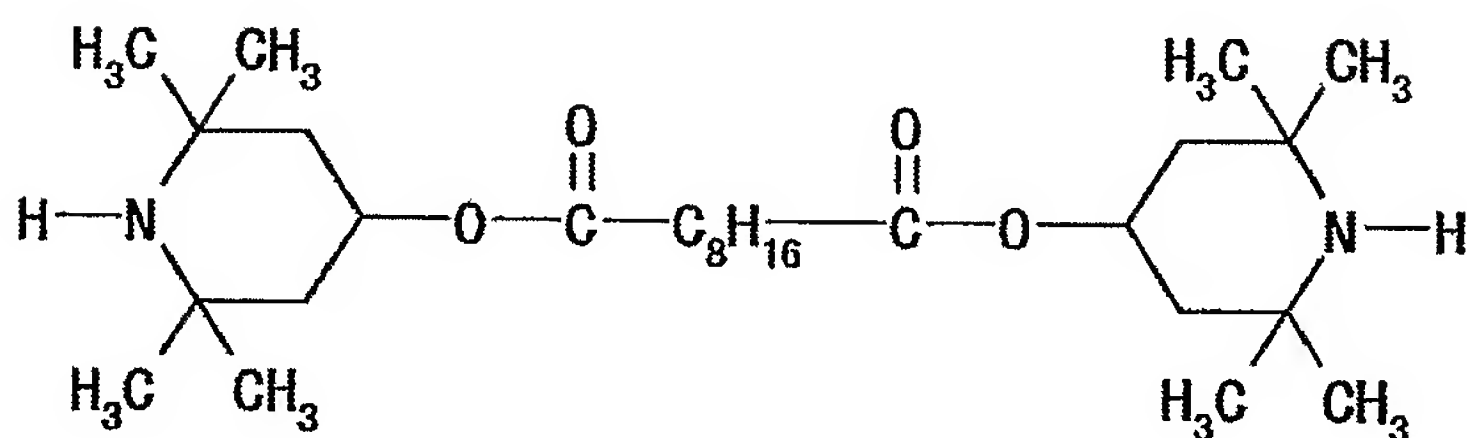
表2

	ヒンダードアミン化合物	配合量	カルボニルインデックス
実施例			
5	化合物No. 1	0.5	0.06
6	化合物No. 7	0.5	0.30
7	化合物No. 11	0.5	0.28
比較例			
1	なし	—	0.59
2	比較化合物1 ^{*1}	0.5	0.47
3	比較化合物2 ^{*2}	0.5	劣化が激しく測定不可
4	比較化合物3 ^{*3}	0.5	0.77

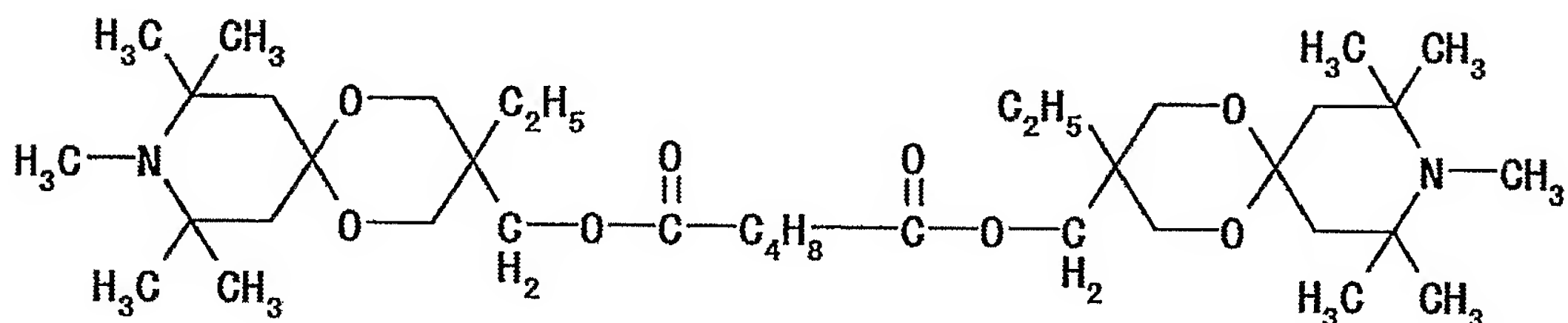
* 1 :



* 2 :



* 3 :



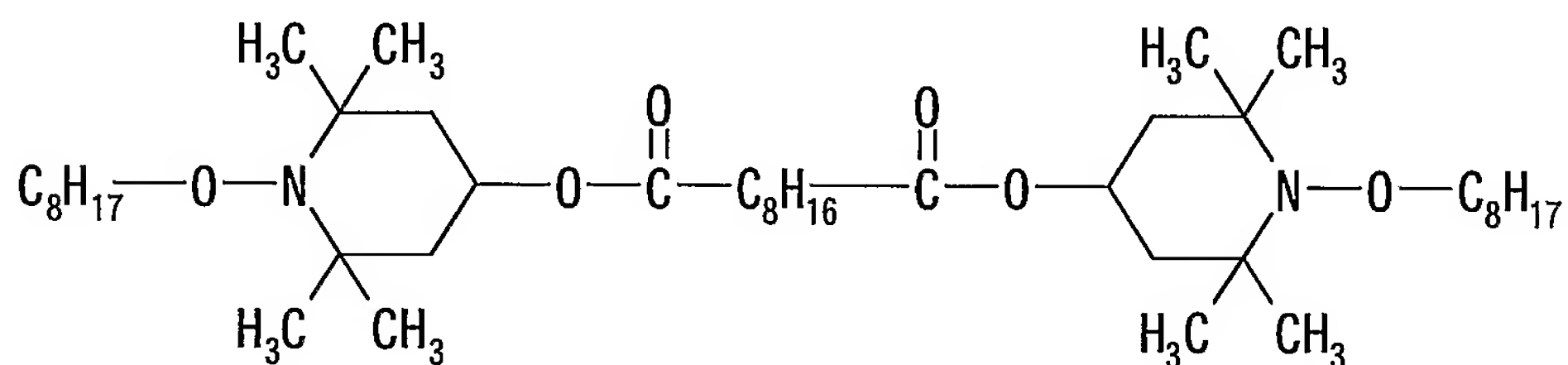
[実施例 8 および比較例 5]

有機溶剤系アクリル塗料 (Mr. Color スーパークリア : (株) GSI クレオス製) 100 重量部に表 3 記載のヒンダードアミン化合物 0.5 重量部を添加して膜厚 50 ~ 60 μm にアルミニウム製基板上に塗布してキセノンウェザオメーター 63°C で雨有り (120 分中に 18 分の水スプレー) 条件で 500 時間後の光沢保持率及び色差を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

	ヒンダードアミン化合物	光沢保持率 (%)	色差
実施例 8-1	化合物 No. 1	94	6.79
比較例 5-1	なし	95	8.61
比較例 5-2	比較化合物 4 ^{*4}	94	10.62

* 4 :



[実施例 9 および比較例 6]

塩化ビニル樹脂 (TK-1300 : 信越化学工業 (株) 製) 100 重量部にフタル酸系可塑剤 (アデカサイザー DL-911P) 72 重量部、トリクレジルホスフェート 10 重量部、エポキシ化大豆油 3 重量部、Ca/Zn 系液状安定剤 (アデカスタブ AC-212 : 旭電化工業 (株) 製) 2.5 重量部、CPL-46 (液状過塩素酸塩系安定剤 (アデカスタブ CPL-46)) 0.5 重量部、液状亜リン酸エステル安定剤 (アデカスタブ 1500 : 旭電化工業 (株) 製) 0.83 重量部、表 4 記載のヒンダードアミン化合物 0.17 重量部を配合し、160℃でロール加工して厚さ 1 mm のシートを得た。得られたシートを 83℃のフェードメータで茶褐色に変色するまでの時間を耐候性として評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

	ヒンダードアミン化合物	耐候性 (時間)
実施例 9-1	化合物 No. 1	1 2 5 0
比較例 6-1	比較化合物 2 ^{*2}	5 0 0
比較例 6-2	比較化合物 4 ^{*4}	1 0 0 0

[実施例 10 および比較例 7]

ブロックポリプロピレン (MFR=25 g/10 分、密度=0.9 g/cm³、曲げ弾性率 950 MPa) 80 重量部、ピロリン酸メラミン 20 重量部、カルシウムステアレート 0.1 重量部、テトラキス (3- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル) メタン 0.1 重量部、トリス (2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト 0.1 重量部、ポリテトラフルオロエチレン 0.2 重量部および表 5 記載のヒンダードアミン化合物 0.2 重量部を添加して、単軸押出機によりシリンダー温度 230℃、スクリュウ回転数 25 rpm でペレット化した。得られたペレットを 230℃ で射出成形してサンシャインウェザオメータ 63℃ 雨有り (120 分中に 18 分の水スプレー)、83℃ 雨なしの条件で評価した。結果を表 5 に示す。

表 5

	ヒンダードアミン化合物	耐候性：雨有 (時間)	耐候性：雨無 (時間)
実施例 10-1	化合物 No. 1	3 4 8 0	9 6 0
比較例 7-1	なし	2 4 0	1 2 0
比較例 7-2	比較化合物 4 ^{*4}	2 1 6 0	7 2 0

[実施例 11 および比較例 8]

ブロックポリプロピレン (MFR=25 g/10 分、密度=0.9 g/cm³、

曲げ弾性率 9 5 0 M P a) 1 0 0 重量部、カルシウムステアレート 0 . 1 重量部、テトラキス (3 - (3 , 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル) メタン 0 . 1 重量部、トリス (2 , 4 - ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト 0 . 1 重量部及び表 6 記載のヒンダードアミン化合物 0 . 2 重量部を 2 5 0 ° C で押出してペレットとして、2 5 0 ° C で射出成形して 2 mm 厚の試験片を得た。得られた試験片の黄色度から着色性を評価し、8 3 ° C のサンシャインウェザオメータ雨無しでクラックが発生するまでの時間を耐候性として評価した。結果を表 6 に示す。

表 6

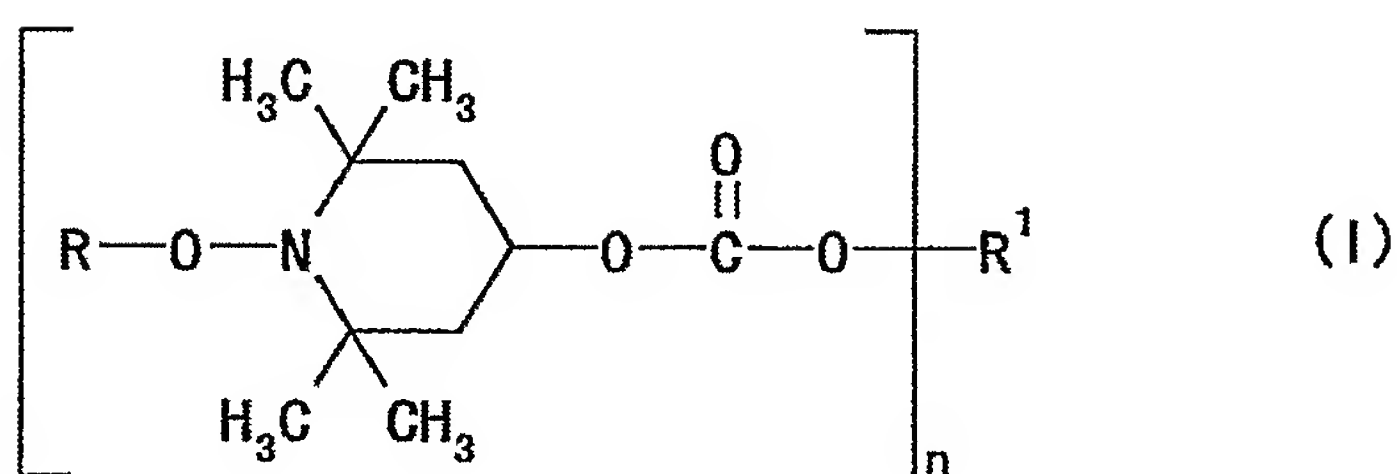
	ヒンダードアミン化合物	耐熱性 (黄色度)	耐候性雨無 (時間)
実施例 11-1	化合物 No. 1	6	1 6 8 0
比較例 8-1	なし	6	2 4 0
比較例 8-2	比較化合物 4 ^{*4}	8 . 5	1 3 2 0

産業上の利用可能性

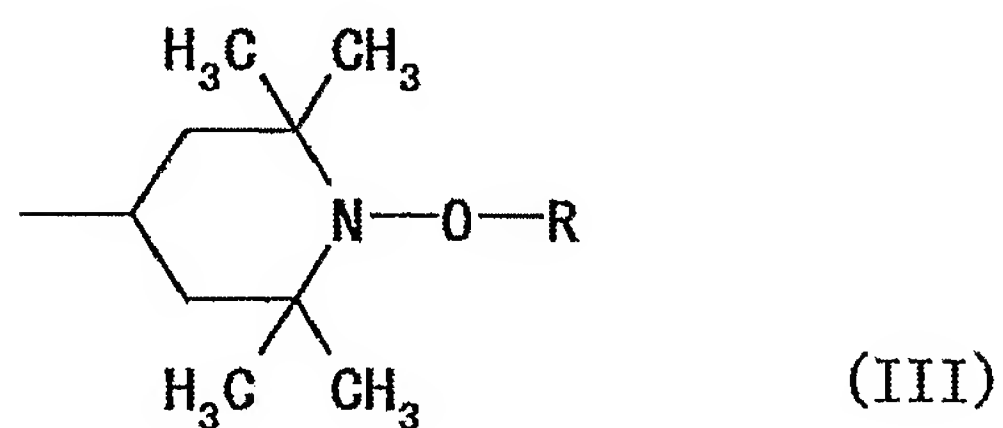
本発明により、長期の耐候性付与効果を有するヒンダードアミン化合物を提供できる。また、長期の耐候性に優れた合成樹脂組成物、特に、農業用フィルムに適したポリオレフィン樹脂組成物を提供できる。

請 求 の 範 囲

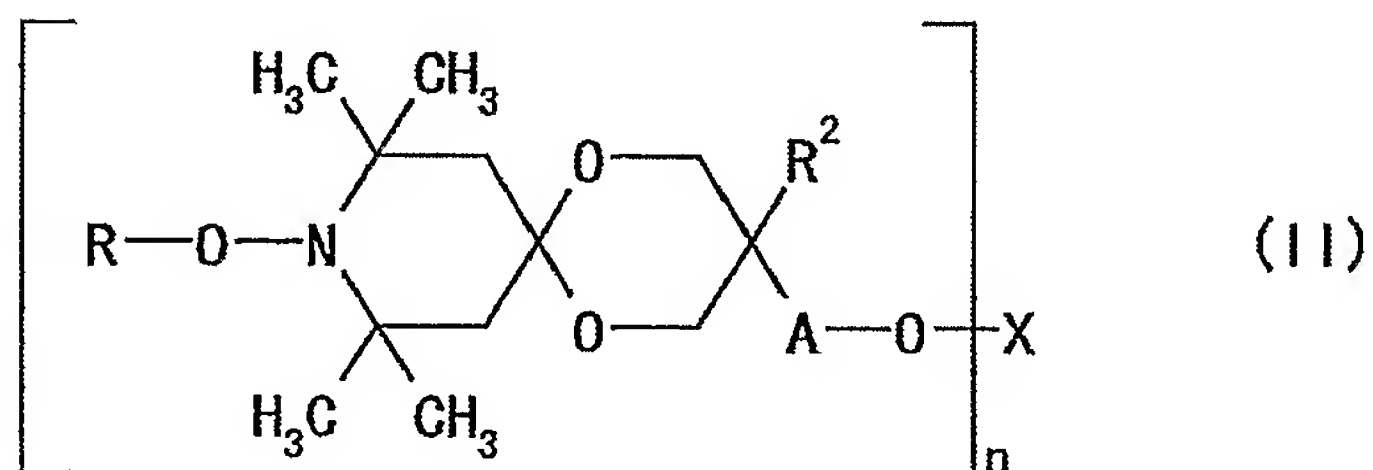
1. 一般式 (I) 又は (II) で表されるヒンダードアミン化合物。



(式中、Rは炭素原子数1～30のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は炭素原子数2～30のアルケニル基を、nは1～6の整数を表し、n=1のときR¹は炭素原子数1～22のアルキル基、炭素原子数2～22のアルケニル基、又は以下の一般式 (III) の基を、



(Rは上記Rと同じ炭素原子数1～30のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は炭素原子数2～30のアルケニル基を表す。)、
n=2～6のときR¹はn個の炭素原子数2～20の有機基を表す。)

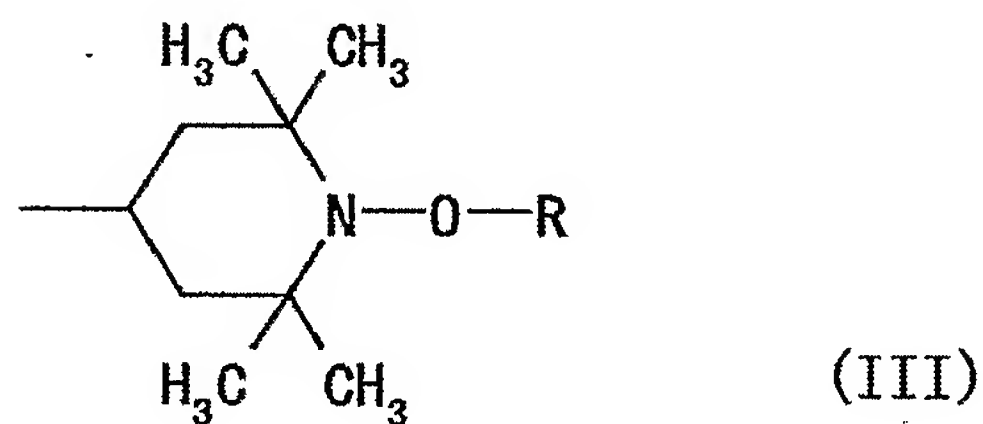


(式中、Rは炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数2～30のアルケニ

ル基を、 R^2 は水素原子、炭素原子数 1 ～ 22 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 22 のアルケニル基を、Aは単結合、炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキレン基、エーテル結合を有するアルキレン基；nは 2 ～ 6 の整数；Xは-C(=O)-を表すか、-C(=O)O-を末端に有する炭素原子数 4 ～ 40 の直鎖または分岐のアルキレン基を表すか、炭酸エステル結合を有する炭素原子数 4 ～ 40 の直鎖または分岐のアルキレン基を表すか、又は 3 ～ 6 個の-O-C(=O)-を末端に有する炭素原子数 6 ～ 30 の有機基を表す。）

2. 一般式 (I) におけるRが炭素原子数 4 ～ 22 のアルキル基、nが 2、 R^1 が炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレン基である請求項 1 記載のヒンダードアミン化合物。

3. 一般式 (I) におけるnが 1 を、 R^1 が下記の一般式 (III) の基



(Rは炭素原子数 10 ～ 22 のアルキル基である。)

である請求項 1 記載のヒンダードアミン化合物。

4. 合成樹脂 100 重量部に、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物を 0.01 ～ 10 重量部を配合した合成樹脂組成物。

5. ポリオレフィン樹脂 100 重量部に、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物 0.05 ～ 5 重量部を配合したポリオレフィン樹脂組成物。

6. 請求項 5 に記載のポリオレフィン樹脂組成物からなる農業用ポリオレフィンフィルム。

7. 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物により安定化

された塗料組成物。

8. 合成樹脂 100 重量部に、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸ピペラジン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸ピペラジンのいずれか 1 種以上を難燃剤として 1 ～ 30 重量部、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のヒンダードアミン化合物を 0.01 ～ 10 重量部を配合した合成樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D211/94, 491/113, C08K5/3435, 5/357

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D211/94, 491/113, C08K5/3435-3437, 5/357

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5124378 A (Ciba-Geigy Corp.), 23 June, 1992 (23.06.92), (Family: none)	1-8
Y	US 5004770 A (Ciba-Geigy Corp.), 02 April, 1991 (02.04.91), (Family: none)	1-8
Y	US 5112890 A (Ciba-Geigy Corp.), 12 May, 1992 (12.05.92), (Family: none)	1-8
X	JP 2001-210365 A (Denso Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), (Family: none)	1, 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April, 2005 (20.04.05)

Date of mailing of the international search report

17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D211/94, 491/113, C08K5/3435, 5/357

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07D211/94, 491/113, C08K5/3435-3437, 5/357

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5124378 A (Ciba-Geigy Corporation) 1992.06.23 (ファミリーなし)	1-8
Y	US 5004770 A (Ciba-Geigy Corporation) 1991.04.02 (ファミリーなし)	1-8
Y	US 5112890 A (Ciba-Geigy Corporation) 1992.05.12 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2001-210365 A (株式会社デンソー) 2001.08.03 (ファミリーなし)	1, 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

4C

8829